

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-110982

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/18	NTP		C 0 8 G 73/18	NTP
B 0 1 D 71/62			B 0 1 D 71/62	
B 0 1 F 17/52			B 0 1 F 17/52	
G 0 1 N 27/406			H 0 1 M 6/18	E
H 0 1 M 6/18			8/02	P

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-293800

(22) 出願日 平成7年(1995)10月18日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 別所 啓一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 寺本 俊夫

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(72) 発明者 石川 克広

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 白井 重隆

(54) 【発明の名称】 リン酸基含有重合体

(57) 【要約】

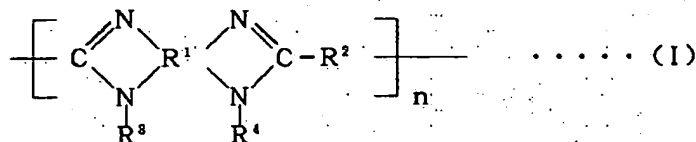
【課題】 広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、高温下でもその性能が低下しないプロトン伝導性高分子固体電解質に有用なリン酸基含有重合体を提供すること。

【解決手段】 ポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸(塩)からなる、リン酸基含有重合体。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式（I）で表されるポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸（塩）からなる、リン酸



〔一般式（I）中、R¹ は4価の芳香族基、R² は脂肪族基、脂環族基または芳香族基、R³ ～R⁴ は同一または異なり、水素原子または炭素数2～5のアルキルリン酸（塩）であり、かつR³ ～R⁴ 中には繰返し構造単位1ユニット中、0.1～2個のアルキルリン酸（塩）を含み、nは10～10,000である。〕

【発明の詳細な説明】

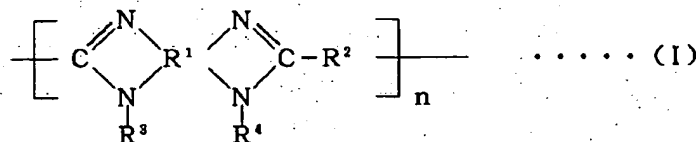
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキルリン酸基を含有する新規な重合体に関するものであり、特に高分子固体電解質として有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、電解質を水系に代わって、固体系で代用しようとする機運が高まってきている。その第1の理由としては、例えば上記電気・電子材料に応用する場合のプロセッシングの容易さであり、第2の理由としては、超薄軽少・大電力化への移行である。従来、プロトン伝導性材料としては、無機物からなるもの、有機物からなるものの両方が知られている。無機物の例としては、例えば水和化合物であるリン酸ウラニルが挙げられるが、これら無機化合物は界面での接触が充分でなく、導電膜を基板あるいは電極上に形成するには問題が多い。

【0003】一方、有機物の例としては、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えばポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマー、耐熱性高分子にスルホン酸基を導入したポリマー〔Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 7, p2490～2492（1993）、Polymer preprints, Japan Vol. 43, No. 3, p735～p736（1994）、Polymer preprints, Japan Vol. 42, No. 3, p730（1993）〕などの有機系ポリマーが挙げられる。



【0008】〔一般式（I）中、R¹ は4価の芳香族基、R² は脂肪族基、脂環族基または芳香族基、R³ ～

基含有重合体。

【化1】

【0004】これら有機系ポリマーは、溶媒に可溶であるため、これらポリマー溶液をキャストすることにより、基板あるいは電極上に容易にフィルムを形成できる。しかしながら、これら有機系ポリマーは、プロトン伝導性が未だ充分でないことに加え、高温（100℃付近）でプロトン伝導性が低下してしまうなど、充分満足のゆくものとはいえず、電気・電子材料などに応用するには種々問題がある。一方、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、4級アミノ基などの極性基を含有した重合体が広く知られている。これら重合体は、無機物あるいは有機物の分散剤、乳化剤、水処理剤、帯電防止剤、保水剤、増粘剤、繊維処理剤、イオン交換樹脂（膜）など幅広い分野で使用されている。これらの用途においても、比較的高温で使用する場合があります。高温下での長期間信頼性が求められる。しかしながら、従来の重合体では、この要求を必ずしも満足できていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術的課題を背景になされたもので、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、エレクトロクロミック素子（窓）、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサーなどに利用可能な（プロトン伝導性）高分子固体電解質、あるいは分散剤、乳化剤、水処理剤、帯電防止剤、保水剤、増粘剤、繊維処理剤、イオン交換樹脂（膜）としても利用可能であって、特に高温での性能および信頼性が優れる特定のアルキルリン酸（塩）含有重合体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式（I）で表されるポリベンズイミダゾールのアルキルリン酸（塩）からなる、リン酸基含有重合体を提供するものである。

【0007】

【化2】

R⁴ は同一または異なり、水素原子または炭素数2～5のアルキルリン酸（塩）であり、かつR³ ～R⁴ 中には

BEST AVAILABLE COPY

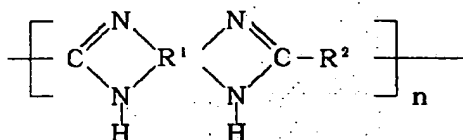
繰返し構造単位1ユニット中、0.1～2個のアルキルリン酸(塩)を含み、nは10～10,000である。]

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のリン酸基含有重合体を使用されるポリベンズイミダゾールは、下記(化3)で表される。

【0010】

【化3】



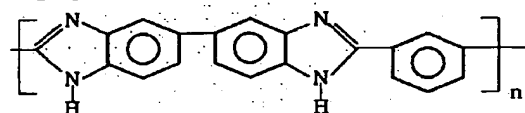
【0011】このポリベンズイミダゾールの具体例としては、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ピリジレン-3', 5')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(フリレン-2', 5')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ナフタレン-1', 6')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(ビフェニレン-4', 4')-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(アミレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(オクタメチレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾール、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジイミダゾベンゼン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)エーテル、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)スルフィド、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)スルホン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)メタン、ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)プロパン-2, 2, ポリ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ジ(ベンズイミダゾール)-エチレン-1, 2などが挙げられる。

【0012】好ましくは、下記(化4)で表される、ポ

リ-2, 2'-(m-フェニレン)-5, 5'-ビベンズイミダゾールである。

【0013】

【化4】



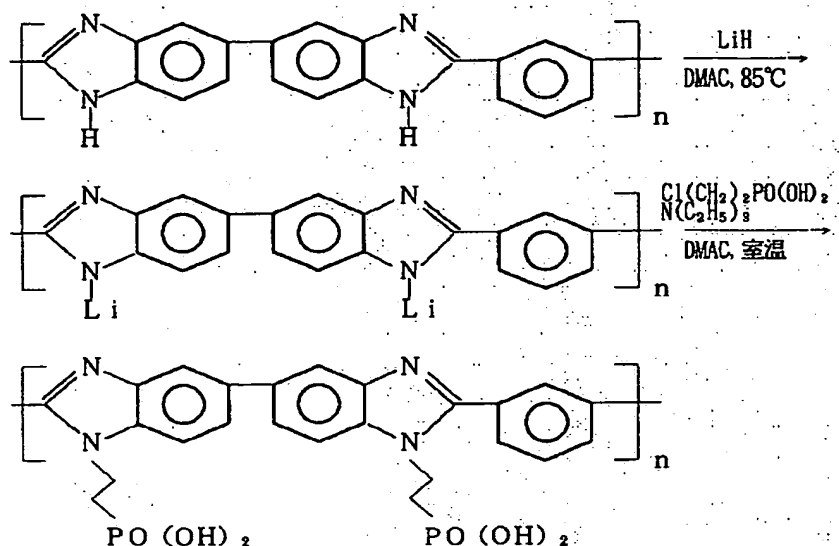
【0014】これらポリベンズイミダゾールの製造方法は、米国特許第3,313,783号明細書、同第3,509,108号明細書、同第3,555,389号明細書、同第3,433,772号明細書、同第3,408,336号明細書、同第3,549,603号明細書、同第3,708,439号明細書、同第4,154,919号明細書、および同第4,312,976号明細書などに記載されている。

【0015】ポリベンズイミダゾールの重合度(n)は、通常、10～10,000、好ましくは20～5,000であり、10未満では機械的強度が劣り問題となり、一方10,000を超えると溶剤への溶解性が悪くなるため、キャストリングなどの成形性に問題が生じる場合がある。

【0016】本発明のアルキルリン酸基含有重合体は、上記ポリベンズイミダゾールにアルキルリン酸基を導入することにより得ることができる。アルキルリン酸基を導入する方法としては、例えばポリベンズイミダゾールを、水素化リチウムなどを用いて脱水素化したのち、ハロゲンとリン酸基を有するアルキル化合物を用いて、この重合体中の2級アミンと反応させてアルキルリン酸化して得ることができる。ハロゲンとリン酸基を有するアルキル化合物としては、2-クロロエチルリン酸、2-ブロモエチルリン酸、2-クロロプロピルリン酸、2-クロロアロピルリン酸などが挙げられ、好ましくは2-クロロエチルリン酸である。この反応式は、上記(化4)のポリベンズイミダゾールと、2-クロロエチルリン酸を用いた場合には、次の(化5)のとおりである。

【0017】

【化5】



【0018】すなわち、このリン酸基導入の反応条件としては、例えば溶剤に溶解した水素化リチウムとの反応生成物と、2-クロロエチルリン酸のアルキルアミン塩とを、 $-30 \sim 100^\circ\text{C}$ で、数時間攪拌させることなどが挙げられる。溶剤としては、例えばn-ヘキサンなどの炭化水素溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチルホルムアミドのようなアミド系溶剤、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられ、好ましくはジメチルアセトアミドである。重合体中のリン酸基の対イオンとしては、プロトン、リチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、アンモニア、有機アミンなど特に制限はない。プロトン伝導性高分子固体電解質として使用する場合には、対イオンはプロトンが好ましい。

【0019】このようにして得られるアルキルリン酸基含有重合体中のリン酸基量は、重合体を構成する1ユニットに対して、通常、0.1~2個、好ましくは0.5個以上である。0.1個未満では、リン酸基の絶対数が少ないため、プロトン伝導性が上がらないなど十分な性能が得られず、2個を超えるものはポリベンズイミダゾールの構造上得難い。

【0020】このような本発明のリン酸基含有重合体の構造は、赤外線吸収スペクトルによって、リン酸基の吸収より確認でき、これらの組成比は、元素分析、電位差、電導度などの酸-アルカリ滴定により知ることができる。また、核磁気共鳴スペクトルにより、その構造を確認することができる。

【0021】本発明のリン酸基含有重合体の用途として、例えばプロトン伝導性高分子固体電解質が挙げられ、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、エレクトロクロミック素子(窓)、

各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサーなどに利用可能である。プロトン伝導性高分子固体電解質を調製するには、例えば本発明の重合体を溶剤に溶解してブレンドしたのち、キャストニングによりフィルム状に成形する方法、圧力をかけて成形する方法が挙げられる。ここで、溶剤としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶剤、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。調製時に硫酸、リン酸などの無機酸、カルボン酸を含む有機酸、適量の水などを併用しても良い。

【0022】また、例えばポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド/ブチレンオキシド共重合体、ポリオキシアルキレンモノ(メタ)アクリレート(共)重合体などのポリエーテル系重合体、スチレンスルホン酸系(共)重合体、ビニルスルホン酸系(共)重合体などのスルホン酸含有ポリマー、アクリル酸系(共)重合体、メタクリル酸系(共)重合体などのカルボン酸含有ポリマー、(メタ)アクリルアミド(共)重合体、アルキル(メタ)アクリルアミド(共)重合体などのアミド系ポリマー、ポリアリールアミンなどのアミノ基含有ポリマー、脂肪族ポリアミドシリコンゴムなどのシロキサン結合を有する重合体、ブチルアクリレート、エトキシエチルアクリレートなどのアクリルモノマーを(共)重合したポリアクリル樹脂、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、ポリテトラフルオロエチレンなどを併用しても良い。

【0023】本発明のリン酸基含有重合体の別の用途としては、例えば塩化ナトリウムの電解膜、各種カチオンの交換樹脂(膜)、透析膜、ガス選択透過膜、水蒸気選択透過膜、抗血液凝固材料などの医療材料、電池用セパレーター、電極素子、電気化学センサー、帯電防止剤などが好適である。

【0024】

【実施例】以下、実施例を挙げ本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、%および部は、特に断らない限り重量基準である。また、実施例中の各種の測定項目は、下記のようにして求めた。

【0025】生成物の同定

十分に精製、乾燥した生成物をFT-IR（日本電子製JIR-RFX3001）により同定した。また、元素分析により、アルキルリン酸化率を算出した。この算出においては、合成した重合体はアルキルリン酸基が繰返し構造単位1ユニット当たり2箇所に導入される可能性があるため、2箇所に完全に導入された場合のリン酸化率を100%とした。さらに、生成物の分子量は、溶離液にジメチルホルムアミドを使用して、GPC法により求めた。検量線は、ポリスチレン標準サンプルを用いて作製した。

【0026】プロトン伝導性の測定

100%相対湿度下に置かれた直径13mmのフィルム状試料を、白金電極に挟み、密閉セルに封入し、インピーダンスアナライザー（HYP4192A）を用いて、周波数5~13MHz、印加電圧12mV、温度20

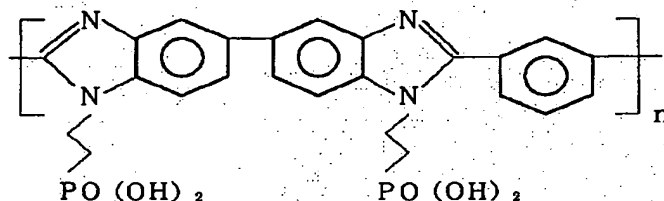
℃、50℃、100℃にてセルのインピーダンスの絶対値と位相角を測定した。得られたデータは、コンピュータを用いて発振レベル12mVにて複素インピーダンス測定を行い、プロトン伝導率を算出した。

【0027】参考例1

2-クロルエチルリン酸10gを、室温でジメチルアセトアミド20ccに溶解したのち、トリエチルアミン7.7gを加え室温で2時間撹拌した（溶液Aと称する）。内容積300mlの3つ口フラスコに上記（化4）で示される重合体を4g入れ、ジメチルアセトアミド80ccを加え、85℃で撹拌溶解した。その後、水素化リチウムを0.8g加え、85℃で2時間撹拌した。これに、上記溶液Aを加え、室温で2時間撹拌した。ポリマー溶液をメタノールで沈澱精製し、溶媒、未反応低分子を除去した。構造解析の結果、生成物は（化6）に示される物質で、エチルリン酸基量は65%、分子量は50,000（重合度nは約35）であった。この生成物を、P-1と称する。この生成物のIRチャートを、図1に示す。

【0028】

【化6】



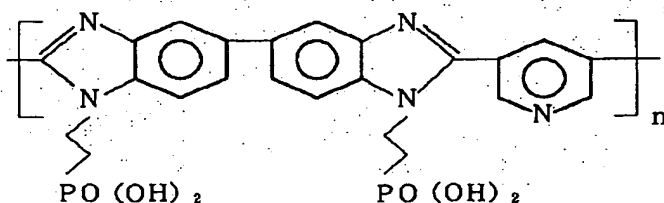
【0029】参考例2

参考例1において、ポリベンズイミダゾールをポリ-2,2'（ピリジレン-3',5'）-5,5'-ビベンズイミダゾールに変更した以外は、同様にして実施した。構造解析の結果、生成物は（化7）に示される物質で、エチルリン酸基量は70%、分子量は45,00

0（重合度nは約28）であった。この生成物を、P-2と称する。この生成物のIRチャートを、図2に示す。

【0030】

【化7】



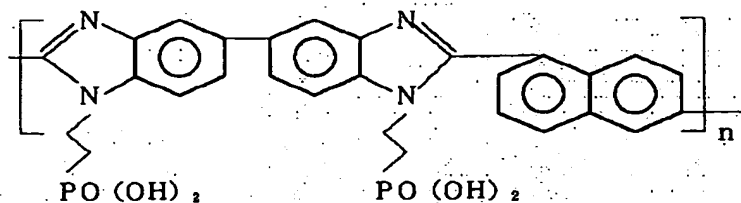
【0031】参考例3

参考例1において、ポリベンズイミダゾールをポリ-2,2'（ナフタレン-1',6'）-5,5'-ビベンズイミダゾールに変更した以外は、同様にして実施した。構造解析の結果、生成物は（化8）に示される物質で、エチルリン酸基量は65%、分子量は60,00

0（重合度nは約38）であった。この生成物を、P-3と称する。この生成物のIRチャートを、図3に示す。

【0032】

【化8】



【0033】実施例1～3、比較例1～2
上記参考例で得られた生成物を溶媒に溶解したのち、キャストニングにより白金上にフィルムを作成した。各フィルムの、各温度におけるプロトン伝導性の測定結果を表1に示す。本発明のアルキルリン酸基含有重合体は、

広い温度範囲にわたって安定してプロトン伝導性を示す。特に高温でもプロトン伝導性が低下しないことが分かる。

【0034】

【表1】

	重合体	測定温度 (℃)	プロトン伝導率 (S/cm)
実施例1	P-1	20	9×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	9×10^{-4}
実施例2	P-2	20	8×10^{-4}
		50	9×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
実施例3	P-3	20	8×10^{-4}
		50	8×10^{-4}
		80	9×10^{-4}
		100	8×10^{-4}
比較例1	パーフルオロ スルホン酸ポリ マー	20	5×10^{-3}
		50	5×10^{-3}
		80	2×10^{-3}
		100	5×10^{-4}
比較例2	ポリエチレンオ キサイド	20	9×10^{-6}
		50	9×10^{-6}
		80	8×10^{-6}
		100	8×10^{-6}

【0035】

【発明の効果】本発明のリン酸基含有重合体は、広い温度範囲にわたって高いプロトン伝導性を有し、高温下でもその性能が低下しないという点で優れている。従って、一次電池用電解質、二次電池用電解質、燃料電池用電解質、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜、その他の用途に利用可能であり、この工業的意義は極めて大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1で得られた生成物のIRチャートである。

【図2】参考例2で得られた生成物のIRチャートである。

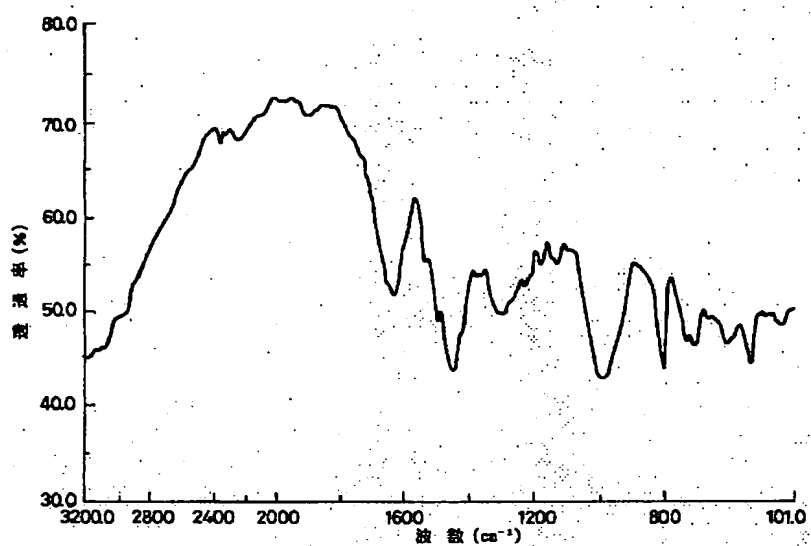
【図3】参考例3で得られた生成物のIRチャートである。

BEST AVAILABLE COPY

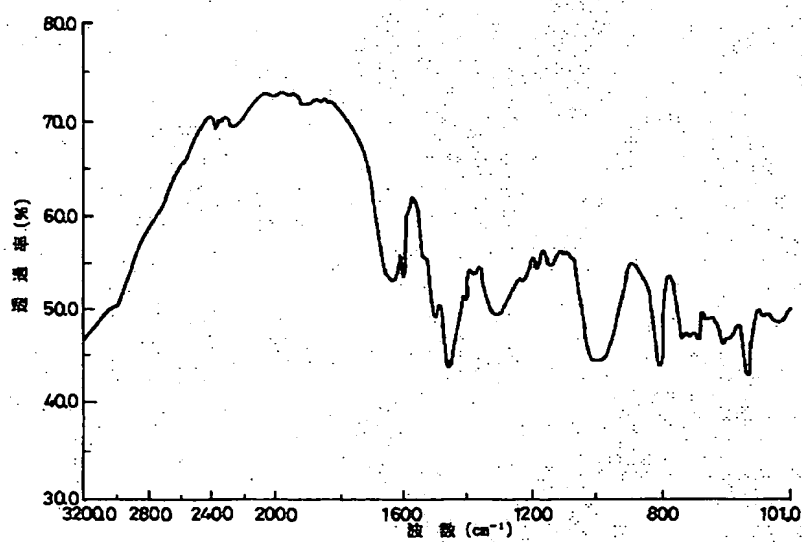
(7)

平9-110982

【图1】

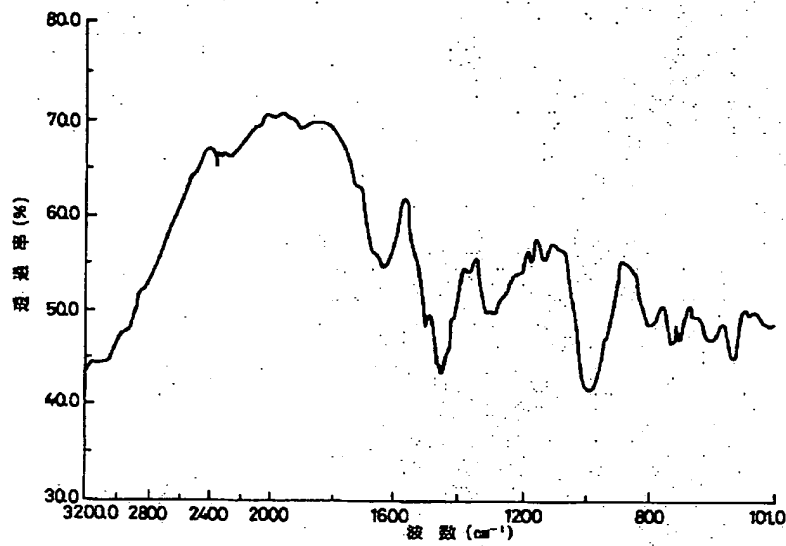


【图2】



BEST AVAILABLE COPY

【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶H 0 1 M 8/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40
G 0 1 N 27/58

技術表示箇所

B
Z

BEST AVAILABLE COPY